

XP-002274269

AN - 1982-82628E [25]

A - [001] 013 03- 04- 06- 075 139 140 15- 18- 185 186 229 23& 231 236 259
308 310 311 359 368 393 43& 473 479 532 533 551 567 575 592 593 643
645 654 720 721

AP - JP19810020919 19810217

CPY - SUMB

DC - A96 J01 P34

FS - CPI;GMPI

IC - A61M1/03 ; C01B31/08

KS - 0037 0060 0205 0229 0231 1276 1277 1731 1989 1996 2020 2198 2200 2216
2218 2219 2220 2325 2493 2542 2569 2629 2651 2765 2768 2769

MC - A08-R01 A10-E05B A12-V03B J01-D01

PA - (SUMB) SUMITOMO BAKELITE CO

PN - JP57136455 A 19820823 DW198239 005pp

- JP63013708B B 19880326 DW198816 000pp

PR - JP19810020919 19810217

XIC - A61M-001/03 ; C01B-031/08

AB - J57136455 The active carbon for blood-clarifying use comprises granules of dia. 5-5000 microns. It is prepd. by (a) combining liq. or powdery filler in thermosetting resin or its precursor, (b) granulating the mixt. in bead form, (c) heat-hardening, (d) carbonisation and (e) activation.

- The prod. has strong adsorbing activity for various waste materials, chemicals, agricultural chemicals, etc. in blood and its surface is mechanically strong. Thus it does not form carbon dust during use and can be used as an adsorbent for artificial liver or artificial kidney.

- Conventional active carbon preps. have a rather weak surface and suffer from prodn. of carbon dusts during use for medicinal purposes. As thermosetting resin Novolak-type phenol resin, resol-type phenol resin, its urea-denatured resin, etc. are pref. used. Liquid filler includes phthalic acid esters, alkylbenzenes, phenylethers, alcohols, etc. and powdery filler includes pulp powder, wood powder, starch, silica, calcium carbonate, etc. Carbonisation is effected at 800 deg.C and activation is carried out at 800-1200 deg.C in steam, carbon dioxide or nitrogen medium.

IW - PRODUCE ACTIVE CARBON BLOOD PURIFICATION COMBINATION FILL MATERIAL
THERMOSETTING RESIN GRANULE HEAT HARDEN CARBONISE ACTIVATE

IKW - PRODUCE ACTIVE CARBON BLOOD PURIFICATION COMBINATION FILL MATERIAL
THERMOSETTING RESIN GRANULE HEAT HARDEN CARBONISE ACTIVATE

NC - 001

OPD - 1981-02-17

ORD - 1982-08-23

PAW - (SUMB) SUMITOMO BAKELITE CO

TI - Prodn. of active carbon for blood purificn. use - by combining filler material with thermosetting resin, granulation, heat hardening, carbonisation and activation

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57—136455

⑬ Int. Cl.³
A 61 M 1/03

識別記号
1 0 3
1 0 6
1 0 7

庁内整理番号
6829—4C
6829—4C
6829—4C

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 血液清浄化用活性炭

⑯ 特 願 昭56—20919
⑰ 出 願 昭56(1981)2月17日
⑱ 発 明 者 恒次利幸
藤沢市城南1—12—8

⑲ 発 明 者 野口康夫
横浜市港北区下田町177
⑳ 出 願 人 住友ベークライト株式会社
東京都千代田区内幸町1丁目2
番2号

明 細 書

1. 発明の名称

血液清浄化用活性炭

2. 特許請求の範囲

熱硬化性樹脂、またはそれらの各種前駆体に対して液状または粉末状充填材を添加し、造粒して球状ビーズ状物を加熱硬化後、炭化、賦活してなる直径5～5,000 μ mの血液清浄化用球型活性炭。

3. 発明の詳細な説明

この発明は血液に含まれる各種老廃物、毒薬などの薬物、腫瘍などの各種毒物に対する吸着除去能のすぐれた球状活性炭に関するものである。

さらに詳しくは、腎臓や肝臓の疾患により血中尿酸の異常に上昇した尿酸、クレアチンはじめ血中に含まれる低～中分子量の各種老廃物、過剰の脂質などの各種の有害な薬物、腫瘍や放射能などの各種の毒物を緊急に除去するための血液透析療法に使用することができ、

又これらの物質に対してすぐれた吸着能を有する上、真球に近い形状と相まって熱硬化性樹脂由来の盛率な表面を有するため炭化の発生を極めて低く押えることができるなど、極めてすぐれた医療用、特に血液清浄化用球型活性炭に関するものである。

従来から血液浄化のために活性炭が使用されているが、もつとも古くから使用されているヤシガラ炭は表面に突起が多いため粒状炭相互の衝突や摩擦によつて炭塵が出やすく、保通するためにコーティングなどを行なつても完全にこれを防ぐことはできない。この点を改良するために新たに石油ピッチを造粒して焼成した活性炭の使用も検討されているが、この場合も炭塵の流出を完全に防ぐことはコーティングなどを施してもなお極めて困難である上、原料ピッチに含まれるベンゾピレンはじめ数々の芳香族系発がん物質の溶出の可能性が大きい等の問題点がある。更に天然または合成繊維を焼成した繊維状の活性炭の使用も検討されているが、

吸着能を向上させるために炭化反応率を上げると特に炭層が出やすくなるとか、速度が低下するため形状保持が困難であるなどいずれにも多くの致命的ともいえる欠陥があつた。

これら各種活性炭の原料、製造条件とこれらの欠陥との関係を考慮して、各種有機質原料を用いて研究を重ねた結果、熱硬化性樹脂を造粒し焼成した粒状活性炭が、従来のものと比較して非常に大きな表面強度を有するものであり、コーティングを施さなくても全く炭層の剥出は見られず、使用原料がいずれも蒸留などの精製を同様に經由して合成されたものであるためにベンゾピレンなどの有機化合物系の有毒物質の析出の可能性がなく、しかも従来の活性炭と同程度の吸着能を有することを見出した上、この発明の熱硬化性樹脂造粒、硬化、焼成炭が極めて堅牢かつ緻密な炭層を有するため、炭化反応が一般の活性炭原料に比べて著しく困難である点を改良するため、この発明の原料の熱硬化性樹脂に対して各種の液状または粉末状充填材

を添加した上で造粒する方法が有効であることを見出して、本発明を完成したものである。

本発明の活性炭による血液の浄化方式としては、従来の活性炭においては、炭層剥出が避けられなかつたために実施困難であつた直接血液循環を高い安全性のもとに実施することが可能となつたほか、種々の方式の人工肝臓、人工腎臓装置に組込んで使用することができることは勿論、経口投与タイプの血液浄化剤としても使用が可能である。

本発明の活性炭は、このように老廃物、毒物、薬物に対して従来のビート炭、ヤシガラ炭、石油ピッチ炭と同等の吸着能を有する上、熱硬化性合成樹脂原料に起因する高い表面強度と緻密さとを有するものであるため、血液浄化用活性炭として高次の適性を有するものであると云うことができるが、さらにその表面に溶法により各種の化学修飾を施して吸着特性を改変して血液中の特定の成分または成分群に対する吸着特性を増減させて使用してもよく、該粒状活性

炭を血液や同様の老廃物、毒物、薬物を含むその他の体液とともに流動状態で炭層せしめてこれら血液や体液の浄化をはかる方式の装置に組込んで使用する際には、本発明の粒状活性炭の表面強度は極めて大きく、かつ緻密なものではあるが、さらに安全性を高め、かつ血液と直接に接触する場合には凝血を防ぐためにゼラチンやセルローズなどの天然物をはじめコロジオンや親水性メタクリレート系共重合体をうすくコーティングして安全性の面で万全を期して使用することができるのは勿論である。

この発明の粒状活性炭の粒径は血液やその他の体液の浄化装置の方式によるが、一般には5 μ m~5mmとする必要があり、50 μ m~2mmとすることがより望ましく、5 μ m以下とすると充填層の流動抵抗が大きくなり過ぎるとか、血球との別が困難になる、血管への流入の危険性が出て来るなどの欠点があり、5mm以上とすると吸着速度が極めて低くなるとか、相対的な表面強度が急に低下するなどの好ましくない現象が現

われて来るのでいずれも望ましくない。

本発明に使用することのできる熱硬化性樹脂としては、熱硬化せしめる前の造粒工程において形成または溶融粘度の調節が容易であり、有毒な重金属触媒を含まず、硬化が著しく遅いものでなければ、ターナルやビッチ系など未単離、未精製の充填材や補剤を使用しない限り、フェノール系樹脂、それらをメラミン、尿素、ヤシレン、不飽和油類で変性した樹脂、シアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂またはこれらの2種以上の混合物があり、いずれも同様に使用することができるが、炭層強度を上げて表面強度をより大きくしうる点で、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂や、その尿素変性樹脂を用いることが好ましい。

これら熱硬化性樹脂の反応性、粘度、分散性などを調節するための方法の一つとして、樹脂の全量または一部を各段階の前駆体に替えて使

用することもできる。

本発明に使用することのできる液状充填材としては、加工温度域で液状であり、使用する熱硬化性樹脂またはそれらの各種前駆体と相溶性があり、高温かきませ下に懸濁させておいて硬化させるという造粒法をとる場合は、その分散媒に不溶であることが望ましく、熱硬化樹脂への懸加後賦活して球型活性炭とした後、医療用途に使用される期間を通じて無毒性であることが必要であり、使用する熱硬化性樹脂との反応性がなく、それらの反応性を著しく低下させることがなく、混合、造粒など硬化以前の工程においては実質的に発熱しないものであることが必要であり、使用する熱硬化性樹脂の種類に応じて選定することが必要であるが、一般にはフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルなどのフタル酸エステル類、キシレン、エチルベンゼン、メチレンなどの比較的沸点の高いアルキルベンゼン類、ジフェニルエーテル、トリフェニルエーテルなどのフェニルエーテル類、ビスフェ

ノールAやそのエステルおよびエーテル類、ナフタレンおよびそのアルキル誘導体などの各種芳香族系液状物のほか、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのオリゴアルキレングリコールなどの各種アルコール類、それらのエーテルおよびエステル類などの脂肪族液状物、および水などの中から条件に合うものを選んで用いることができる。

本発明に使用することのできる粉末状充填材としては、造粒工程を容易にするためにその長さおよび粒径は同れも100 μ m程度以下のものである必要があるが、材質は各種木材の粉末、パルプやセルロースの粉末、糖粉およびその化学修飾物などの有機系粉末のほか、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、不粉炭などの無機系粉末がある。

さらにこれら熱硬化性樹脂組成物から球状物

を製造するための各種造粒工程においては、樹脂組成物が不溶の分散媒中にこれら組成物を、より好ましい粒径に分散、懸濁させるために各種界面活性剤を添加して、樹脂組成物および/または分散媒の表面張力を改良してもよいし、同様に他の乾式または半乾式造粒工程においても粒子表面の潤滑性を調節し、静電気を防ぐなどの目的で各種の改良剤を添加して用いることができるのは勿論である。

本発明の作用効果は活性炭の造粒方法によつて限定されるものではないが、一般には粒径500 μ m以下のものについては原料樹脂液と相溶性のない液状媒体中に懸濁せしめた状態で少くとも部分的に硬化反応を行なわせて固化させ、媒体を分離除去後部分硬化または完全硬化したこれら樹脂粒を焼成すれば、可能な限りの炭化・硬化反応が完結した後、造粒・賦形したとありの形状を有する粒状炭とすることが可能であり、より粒径の大きいものについては後すればより小径の粒状炭または焼成前の粒状熱硬化

樹脂のほか、無毒性の種々の有機または無機系粒状物を基材とし、それらの表面に原料樹脂の溶液または融液を1回または2回以上塗り重ねて所期の粒径にまで増大させた上で硬化させた後、小径のものと同様に焼成してもよい。

これら粒状炭化物はさらに常法によつて水蒸気、炭酸ガスまたは酸素ガス雰囲気中で800~1,200℃に加熱賦活して、吸着能を引上げて使用してもよい。

以下に実施例によつて本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

水酸化ナトリウムを触媒とし、ホルムアルデヒド/フェノールモル比1.85として合成したレゾール型フェノール樹脂のエチレングリコール中60%溶液に、硬化剤として1.5部(重量部、以下同じ)のp-トルエンスルホン酸を加え、塩化パラフィン中に電動かきませ機でかきませながら分散させ、105℃に3時間かきませを続けながら加熱硬化させて球状炭化物とし、電動

パラフィンを別炭コーヘキサン中に分散させてよく洗った後、回転炉中で150℃に3時間加熱してさらに硬化を進め、引続いて酸素ガスを吹込みながら10℃/分の昇温速度で800℃に加熱し、同温度で2時間保つて焼成した。引続き同温度に保ちながら酸素ガスを水蒸気流に切換え、10℃/分の昇温速度で950℃に昇温して30分間保持した後、同雰囲気下で放冷し、分岐して得た300～500μmの粒径を有する球状活性炭を蒸留水でよく洗い、120℃で1時間乾燥した後吸着能を測定した。

実施例2

実施例1で合成したレゾール型フェノール樹脂の前駆体として、同例で使用したとそれぞれ等量のフェノール、フォルムアルデヒド、および水酸化ナトリウムを、プロピレングリコール/水の1/1溶液中に、樹脂化後の樹脂分含有率が60%となる量を秤取して混ぜ、かきまぜ下にステンレス製オートクレーブ中100℃に保つた過剰の流動パラフィン中に投入、分散せしめ、

5時間かけて硬化せしめた。実施例1と同様にして造粒、焼成した粒状炭を、炭酸ガス気流中で450℃に20分間保持して減圧した後、同雰囲気下で放冷して得た50～100μmの粒径を有する粒状活性炭を実施例1と同様に水洗、乾燥した後吸着能を測定した。

実施例3

平均分子量がフェノールの4倍体からなるノボラック型樹脂に対し、当量の120%のヘキサメチレンテトラミンを添加し、メタノール/ブタノール溶液に溶かして50%溶液とした。50μm以下に粉砕した木炭粉末を樹脂分の60%添加しよく混合して得たフレーク状物をロール造粒機にかけて粒径3mmの球型に造粒した。実施例1で使用した回転炉に移し、100℃、120℃、200℃で各1時間硬化後、酸素ガス雰囲気下で引続いて5℃/分の速度で昇温して700℃で1時間焼成し、炭酸ガス気流に切換えて10℃/分で昇温して900℃にし、同条件下で2時間減圧した。得られた球型活性炭を実施例1と同様に水

洗、乾燥した後、吸着能を測定した。

実施例4

ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂100部、無水メチルナジック酸90部トリス(ジアミノメチル)フェノール3部、フタル酸ジオクチル50部および120部のバルブ粉末を混練し、得られたフレークを実施例3と同様にして粒径2.5mmの球型に造粒した。実施例1で用いた炉を使用し、100℃および150℃で各1時間加熱して硬化後、炭酸ガス気流中5℃/分の昇温速度で980℃まで昇温し、同温度で20分間保つた後、得られた活性炭を水洗、乾燥後吸着能を測定した。

比較例1

実施例3で使用したノボラック型樹脂およびヘキサメチレンテトラミンを同一比率で加熱乾燥後、同例と同様にして造粒して得た3mm径の粒状樹脂を、同例と同一条件下に硬化、減圧して得た活性炭を、同例と同様に水洗、乾燥後吸着能を測定した。

第1表 活性炭の吸着能および炭素流出率

	吸 着 能 (%)		
	尿 酸	クレアチニン	ビタミンB-12
実施例1	98	89	8.3
実施例2	94	85	7.8
実施例3	100	100	9.6
実施例4	100	98	9.0
比較例1	57	24	5

吸着能は各吸着成分の単独水溶液(尿酸10mg/dl、クレアチニン5mg/dl、ビタミンB-12 20mg/dl)各20mlに対し1mgの活性炭を添加し、37℃において280で振とうし、吸着せしめた後、残存濃度を液体クロマトグラフで分析した。

以上の実施例および比較例で得た粒状活性炭の血液中の老廃物成分などに対する吸着能の測定結果を第1表にまとめたが、この結果から実施例1～4で得た粒状活性炭はいずれもほぼ同程度の高い吸着能を有しており、この発明の液状または粉末状の充填材を用いないもの(比較

例1)に比べると、この充填材が熱硬化性樹脂硬化物の堅牢かつ緻密な表面に対しても賦活反応を容易にしていることが明らかであり、この発明の提供する熱硬化性樹脂由来の活性炭からはベンゾピレンなどの発ガン性物質の溶出の可能性が全くないこと、車酔中の脱臭の発生が極めて少ないこともうり、血液清浄化用活性炭として極めて優れたものである。

特許出願人 住友ペークライト株式会社